



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109196683 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201780033375.X

(22) 申请日 2017.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109196683 A

(43) 申请公布日 2019.01.11

(30) 优先权数据
2016-108650 2016.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/020360 2017.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/209219 JA 2017.12.07

(73) 专利权人 大日本印刷株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 天野真 山下力也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 程采

(51) Int.Cl.
H01M 50/124 (2021.01)
H01M 50/121 (2021.01)
H01M 50/131 (2021.01)
B32B 15/08 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105453299 A, 2016.03.30
JP 2014175121 A, 2014.09.22
JP 2003288865 A, 2003.10.10
审查员 张帆行

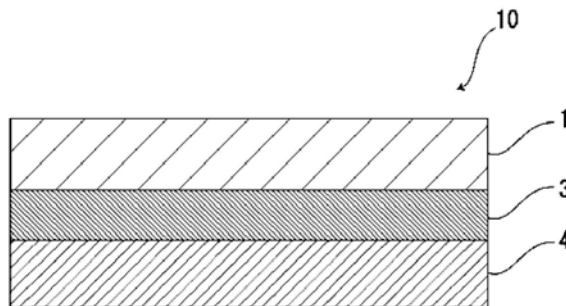
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

电池用包装材料、其制造方法和电池

(57) 摘要

本发明提供一种具有高的成型性、并且电池的连续生产性优异的电池用包装材料。该电池用包装材料由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,上述热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂,根据使向上述热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的C=O伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A、与来自上述热熔接性树脂层所含的一 CH_2 -变角振动的 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内。



1. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

所述热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂,

根据使向所述热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A、和来自所述热熔接性树脂层所含的 $-CH_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的所述吸收峰强度A相对于所述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内,

所述热熔接性树脂层所含的选自所述抗氧化剂、所述光稳定剂和所述成核剂中的至少1种的含量为100ppm以上2000ppm以下。

2. 如权利要求1所述的电池用包装材料,其特征在于:

所述抗氧化剂为选自酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂和硫醚系抗氧化剂中的至少1种,

所述光稳定剂为紫外线吸收剂和受阻胺化合物中的至少一者。

3. 如权利要求1或2所述的电池用包装材料,其特征在于:

所述热熔接性树脂层还含有增塑剂。

4. 如权利要求1或2所述的电池用包装材料,其特征在于:

所述热熔接性树脂层还含有阻燃剂。

5. 如权利要求1或2所述的电池用包装材料,其特征在于:

所述热熔接性树脂层含有聚烯烃。

6. 一种电池,其特征在于:

在由权利要求1~5中任一项所述的电池用包装材料形成的包装体中收纳有至少具有正极、负极和电解质的电池元件。

7. 一种电池用包装材料的制造方法,其特征在于,包括:

准备电池用包装材料的工序,该电池用包装材料包括至少基材层、阻隔层和热熔接性树脂层依次叠层而成的叠层体,所述热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂;和

根据使向所述热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,确认测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自所述热熔接性树脂层所含的 $-CH_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的所述吸收峰强度A相对于所述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内的工序,

所述热熔接性树脂层所含的选自所述抗氧化剂、所述光稳定剂和所述成核剂中的至少1种的含量为100ppm以上2000ppm以下。

电池用包装材料、其制造方法和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池用包装材料、其制造方法和电池。

背景技术

[0002] 在现有技术中已开发了各种类型的电池,在所有的电池中,为了封装电极或电解质等电池元件,包装材料成为不可或缺的部件。在现有技术中作为电池用包装大多使用金属制的包装材料,但近年来,伴随着电动汽车、混合动力电动汽车、个人电脑、照相机、手机等的高性能化,对于电池也要求各种各样的形状,并且还要求薄型化和轻质化。然而,利用目前普遍使用的金属制的电池用包装材料,难以应对形状的多样化,并且存在轻质化也具有极限这样的缺点。

[0003] 因此,作为容易加工成各种各样的形状、且能够实现薄型化和轻质化的电池用包装材料,提出了基材层/粘接层/阻隔层/热熔接性树脂层依次叠层而成的膜状的叠层体(例如参照专利文献1)。在这样的膜状的电池用包装材料中,以使热熔接性树脂层彼此相对、利用热封使外周边缘部热熔接以封装电池元件的方式形成。

[0004] 在电池用包装材料中,在封入电池元件时利用模具成型,形成收纳电池元件的空间。在该成型时,由于电池用包装材料被拉伸,在模具的凸缘部中,存在阻隔层容易产生裂纹或针孔这样的问题。为了解决这样的问题,已知通过在电池用包装材料的热熔接性树脂层的表面涂布酰胺系润滑剂、或者在形成热熔接性树脂层的树脂中配合酰胺系润滑剂并使其渗出到表面等来提高热熔接性树脂层的滑动性的方法。通过采用这样的方法,在成型时,电池用包装材料容易被引入模具,能够抑制电池用包装材料的裂纹或针孔。

[0005] 然而,在位于热熔接性树脂层的表面的酰胺系润滑剂的量过多时,存在酰胺系润滑剂附着于模具、形成团块而污染模具的问题。一旦在模具被污染的状态下对另外的电池用包装材料进行成型时,附着于模具的润滑剂的团块就会附着于电池用包装材料的表面而被直接供于热熔接性树脂层的热熔接。这样,在使热熔接性树脂层热熔接时,附着有润滑剂的部分的熔化方式就会变得不均匀,从而发生密封不良。为了防止这种现象,需要增加用于将附着于模具的润滑剂除去的清扫频率,存在电池的连续生产性降低的问题。

[0006] 另一方面,位于热熔接性树脂层的表面的酰胺系润滑剂的量过少时,由于电池用包装材料的滑动性降低,存在电池用包装材料的成型性下降的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2008—287971号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在现有的电池用包装材料中,存在如上所述在热熔接性树脂层中配合酰胺系润滑剂或者在热熔接性树脂层上涂布酰胺系润滑剂的情况。然而,尽管将涂布于热熔接性树脂

层上的酰胺系润滑剂或热熔接性树脂层中所配合的酰胺系润滑剂设定为规定量,在电池用包装材料的成型时,仍然存在酰胺系润滑剂附着于模具而导致连续生产性下降的情况、或者电池用包装材料产生裂纹或针孔的情况。例如,在热熔接性树脂层中配合酰胺系润滑剂的情况、和在热熔接性树脂层上涂布酰胺系润滑剂的情况的任一情况下,根据从制造电池用包装材料至供于成型的保管环境等,位于热熔接性树脂层的表面的酰胺系润滑剂的量都会发生变化。

[0012] 在这样的状况下,本发明的目的在于提供一种电池用包装材料以及该电池用包装材料的制造方法、使用了该电池用包装材料的电池,该电池用包装材料具有包含酰胺系润滑剂的热熔接性树脂层,具有高的成型性、并且电池的连续生产性优异。

[0013] 用于解决课题的技术方案

[0014] 为了解决上述课题,本发明的发明人进行了潜心研究。结果,发现了一种具有高的成型性、并且电池的连续生产性优异的电池用包装材料,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂,并且,根据使向上述热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自上述热熔接性树脂层所含的 $-CH_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内。本发明是基于这些见解进一步反复研究而完成的。

[0015] 即,本发明提供如下所述的方式的发明。

[0016] 项1.一种电池用包装材料,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

[0017] 上述热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂,

[0018] 根据使向上述热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自上述热熔接性树脂层所含的 $-CH_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内。

[0019] 项2.如项1所述的电池用包装材料,其中,上述抗氧化剂为选自酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂和硫醚系抗氧化剂中的至少1种,

[0020] 上述光稳定剂为紫外线吸收剂和受阻胺化合物中的至少一者。

[0021] 项3.如项1或2所述的电池用包装材料,其中,上述热熔接性树脂层还含有增塑剂。

[0022] 项4.如项1~3中任一项所述的电池用包装材料,其中,上述热熔接性树脂层还含有阻燃剂。

[0023] 项5.如项1~4中任一项所述的电池用包装材料,其中,上述热熔接性树脂层含有聚烯烃。

[0024] 项6.一种电池,在由项1~5中任一项所述的电池用包装材料形成的包装体中收纳有至少具有正极、负极和电解质的电池元件。

[0025] 项7.一种电池用包装材料的制造方法,其包括:

[0026] 准备电池用包装材料的工序,该电池用包装材料包括至少基材层、阻隔层和热熔接性树脂层依次叠层而成的叠层体,上述热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂;和

[0027] 根据使向上述热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,确认测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自上述热熔接性树脂层所含的 $-CH_2-$ 变角振动的 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内的工序。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,能够提供具有高的成型性并且电池的连续生产性优异的电池用包装材料和该电池用包装材料的制造方法、使用了该电池用包装材料的电池。另外,根据本发明,还提供该电池用包装材料的制造方法和使用了该电池用包装材料的电池。

附图说明

[0030] 图1是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

[0031] 图2是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

[0032] 图3是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

[0033] 图4是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

具体实施方式

[0034] 本发明的电池用包装材料的特征在于,其由至少依次具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,热熔接性树脂层含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种以及酰胺系润滑剂,根据使向热熔接性树脂层的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的 $C=O$ 伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自上述热熔接性树脂层所含的 $-CH_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05以上0.80以下的范围内。以下,对本发明的电池用包装材料进行详细说明。

[0035] 其中,在本说明书中,关于表示数值范围的表述“~”,表示在其左侧所标注的数值以上且在其右侧所标注的数值以下,例如,数值范围“X~Y”的表述意指X以上Y以下。

[0036] 1. 电池用包装材料的叠层结构

[0037] 例如图1至图4所示,本发明的电池用包装材料10包括依次具有基材层1、阻隔层3和热熔接性树脂层4的叠层体。在本发明的电池用包装材料中,基材层1成为最外层侧,热熔接性树脂层4成为最内层。即,在组装电池时,位于电池元件的外周边缘的热熔接性树脂层4彼此热熔接而将电池元件密封,从而电池元件被封装。

[0038] 关于本发明的电池用包装材料,例如图2至图4所示,在基材层1与阻隔层3之间,为了提高它们的粘接性可以根据需要具有粘接剂层2。另外,如图3所示,在阻隔层3与热熔接性树脂层4之间,为了提高它们的粘接性可以根据需要设置粘接层5。另外,如图4所示,在基材层1的外侧(与热熔接性树脂层4相反的一侧),可以根据需要设置表面覆盖层6等。

[0039] 作为构成本发明的电池用包装材料的叠层体的总厚度,没有特别限制,从使叠层体的总厚度尽可能变薄、并且发挥高的成型性和高的连续生产性的观点考虑,优选列举约160 μm 以下、更优选35~155 μm 左右、进一步优选45~120 μm 左右。构成本发明的电池用包装材料的叠层体的厚度即便在薄至160 μm 以下的情况下,根据本发明也能够发挥优异的绝缘性。因此,本发明的电池用包装材料能够有助于电池的能量密度的提高。

[0040] 2.形成电池用包装材料的各层

[0041] [基材层1]

[0042] 在本发明的电池用包装材料中,基材层1是位于最外层侧的层。关于形成基材层1的原材料,只要具有绝缘性即可,没有特别限制。作为形成基材层1的原材料,例如可以列举聚酯、聚酰胺、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯和它们的混合物或共聚物等。

[0043] 作为聚酯,具体可以列举:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、以对苯二甲酸乙二醇酯为主体重复单元的共聚聚酯、以对苯二甲酸丁二醇酯为主体重复单元的共聚聚酯等。另外,作为以对苯二甲酸乙二醇酯为主体重复单元的共聚聚酯,具体可以列举:以对苯二甲酸乙二醇酯为主体重复单元使其与间苯二甲酸乙二醇酯聚合而成的共聚物聚酯(以下简称为聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/己二酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸磺酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/苯基二甲酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二甲酸)乙二醇酯等。另外,作为以对苯二甲酸丁二醇酯为主体重复单元的共聚聚酯,具体可以列举:以对苯二甲酸丁二醇酯为主体重复单元使其与间苯二甲酸丁二醇酯聚合而成的共聚物聚酯(以下简称为聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸/己二酸)丁二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸二酸)丁二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二甲酸)丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等。这些聚酯可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。聚酯具有耐电解液性优异、对于电解液的附着难以发生白化等的优点,适合作为基材层1的形成原材料使用。

[0044] 另外,作为聚酰胺,具体可以列举:尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物等的脂肪族系聚酰胺;包含来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸)等的六亚甲基二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚己二酰间二甲苯胺(MXD6)等的含芳香族的聚酰胺;聚氨基甲基环己基己二酰胺(PACM6)等的脂环系聚酰胺;以及使内酰胺成分、或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯等异氰酸酯成分共聚而成的聚酰胺、作为共聚聚酰胺与聚酯或聚亚烷基醚二醇的共聚物的聚酯酰胺共聚物或聚醚酯酰胺共聚物;它们的共聚物等。这些聚酰胺可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。拉伸聚酰胺膜的拉伸性优异,能够防止成型时因基材层1的树脂破裂而发生白化,适合作为基材层1的形成原材料使用。

[0045] 关于基材层1,为了提高耐针孔性和形成电池的包装体时的绝缘性,也可以将不同原材料的树脂膜和涂层的至少一者叠层化(多层结构化)。具体可以列举:将聚酯膜和尼龙膜叠层而成的多层结构、将多个尼龙膜叠层而成的多层结构、将多个聚酯膜叠层而成的多层结构等。基材层1为多层结构时,优选双轴拉伸尼龙膜与双轴拉伸聚酯膜的叠层体、将多

个双轴拉伸尼龙膜叠层而成的叠层体、将多个双轴拉伸聚酯膜叠层而成的叠层体。例如,在由2层树脂膜形成基材层1时,优选成为将聚酯树脂与聚酯树脂叠层的构成、将聚酰胺树脂与聚酰胺树脂叠层的构成、或者将聚酯树脂与聚酰胺树脂叠层的构成,更优选成为将聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚对苯二甲酸乙二醇酯叠层的构成、将尼龙与尼龙叠层的构成、或者将聚对苯二甲酸乙二醇酯与尼龙叠层的构成。另外,双轴拉伸聚酯例如在电解液附着于表面时不易发生变色等,因而在基材层1为双轴拉伸尼龙膜与双轴拉伸聚酯膜的叠层体的多层结构时,基材层1优选为从阻隔层3侧起依次具有双轴拉伸尼龙和双轴拉伸聚酯的叠层体。使基材层1成为多层结构时,作为各层的厚度,优选列举3~25 μm 。

[0046] 使基材层1成为多层结构时,各树脂膜可以利用粘接剂进行粘接,还可以不利用粘接剂而直接叠层。在不利用粘接剂进行粘接时,例如可以列举共挤出层压法、夹层层压法、热层压法等以热熔融状态进行粘接的方法。另外,在利用粘接剂进行粘接时,所使用的粘接剂可以为双液固化型粘接剂,还可以为单液固化型粘接剂。另外,关于粘接剂的粘接机理,也没有特别限制,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型、电子射线固化型或紫外线固化型等的任意类型均可。作为粘接剂的具体例,可以列举与粘接剂层2所例示的粘接剂同样的粘接剂。另外,关于粘接剂的厚度,也可以与粘接剂层2同样。

[0047] 在本发明中,从提高电池用包装材料的成型性的观点考虑,优选在基材层1的表面附着有润滑剂。作为润滑剂,没有特别限制,优选列举后述的热熔接性树脂层中例示的酰胺系润滑剂。

[0048] 在基材层1表面存在润滑剂时,作为其存在量,没有特别限制,在温度24 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度60%时,优选列举约3 mg/m^2 以上、更优选4~15 mg/m^2 左右、进一步优选5~14 mg/m^2 左右。

[0049] 关于基材层1的厚度,从使电池用包装材料的总厚度变薄并且制成绝缘性优异的电池用包装材料的观点考虑,优选列举约4 μm 以上、更优选10~75 μm 左右、进一步优选10~50 μm 左右。

[0050] [粘接剂层2]

[0051] 在本发明的电池用包装材料中,粘接剂层2是为了使基材层1与阻隔层3牢固地粘接而根据需要设置于它们之间的层。

[0052] 粘接剂层2由能够将基材层1与阻隔层3粘接的粘接剂形成。用于形成粘接剂层2的粘接剂可以为双液固化型粘接剂,也可以为单液固化型粘接剂。另外,对于用于形成粘接剂层2的粘接剂的粘接机理,也没有特别限制,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等的任意类型均可。

[0053] 作为能够用于形成粘接剂层2的粘接成分,具体可以列举:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等的聚酯系树脂;聚醚系粘接剂;聚氨酯系粘接剂;环氧系树脂;酚醛系树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙12、共聚聚酰胺等的聚酰胺系树脂;聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、金属改性聚烯烃等的聚烯烃系树脂;聚乙酸乙烯酯系树脂;纤维素系粘接剂;(甲基)丙烯酸系树脂;聚酰亚胺系树脂;聚碳酸酯;尿素树脂、三聚氰胺树脂等的氨基树脂;氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等的橡胶;有机硅系树脂等。这些粘接成分可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。在这些粘接成分中,优选列举聚氨酯系粘接剂。

[0054] 关于粘接剂层2的厚度,只要能够发挥作为粘接层的功能即可,没有特别限制,例

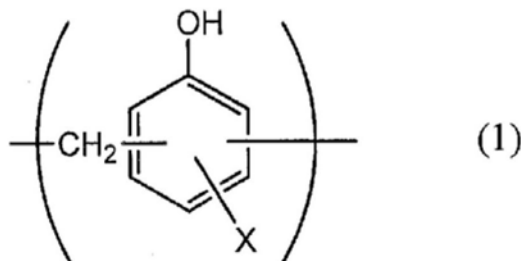
如可以列举1~10 μm 左右、优选2~5 μm 左右。

[0055] [阻隔层3]

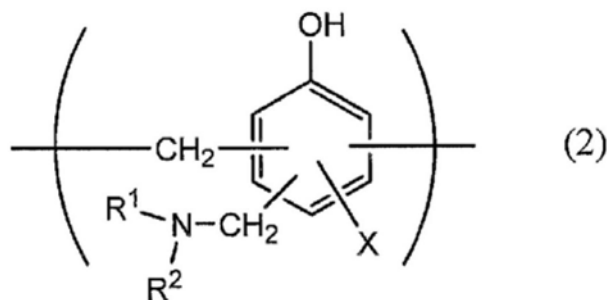
[0056] 在电池用包装材料中,阻隔层3是具有提高电池用包装材料的强度、并且防止水蒸气、氧、光等侵入电池内部的功能的层。阻隔层3优选为金属层、即由金属形成的层。作为构成阻隔层3的金属,具体可以列举铝、不锈钢、钛等,优选列举铝。阻隔层3例如可以由金属箔或金属蒸镀膜、无机氧化物蒸镀膜、含碳无机氧化物蒸镀膜、设置有这些蒸镀膜的膜等形成,优选由金属箔形成,更优选由铝合金箔形成。在制造电池用包装材料时,从防止阻隔层3产生褶皱或针孔的观点考虑,阻隔层例如更优选由经过退火处理的铝(JIS H4160:1994 A8021H-0、JIS H4160:1994 A8079H-0、JIS H4000:2014 A8021P-0、JIS H4000:2014 A8079P-0)等软质铝合金箔形成。

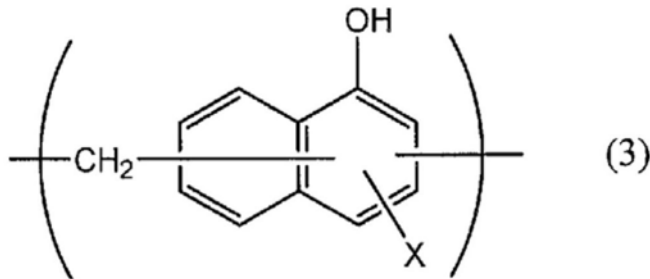
[0057] 阻隔层3的厚度只要能够发挥阻隔水蒸气等的功能即可,没有特别限制,从使电池用包装材料的厚度变薄的观点考虑,优选列举约100 μm 以下、更优选10~100 μm 左右、进一步优选10~80 μm 左右。

[0058] 另外,为了粘接的稳定化、防止溶解或腐蚀等,优选对阻隔层3的至少一个表面、优选两个表面进行化学法表面处理。其中,化学法表面处理是指在阻隔层的表面形成耐酸性覆膜的处理。作为化学法表面处理,例如可以列举:使用硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、磷酸二氢铬、铬酸乙酰乙酸酯、氯化铬、硫酸钾铬等铬化合物的铬酸盐处理;使用磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、多磷酸等磷酸化合物的磷酸处理;使用具有下述通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚聚合物的铬酸盐处理等。其中,在该氨基化酚聚合物中,下述通式(1)~(4)所示的重复单元可以单独含有1种,也可以为2种以上的任意组合。

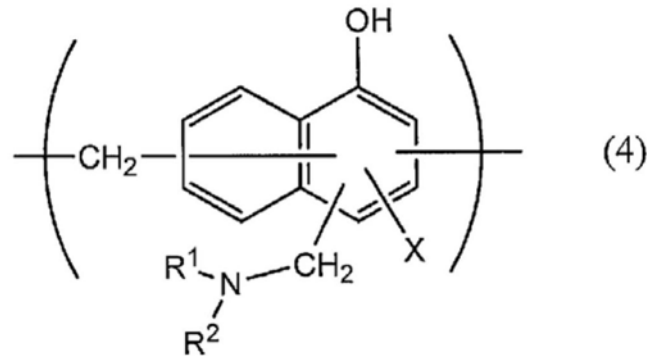


[0059]





[0060]



[0061] 通式(1)~(4)中,X表示氢原子、羟基、烷基、羟基烷基、烯丙基或苄基。另外, R^1 和 R^2 彼此相同或不同,表示羟基、烷基或羟基烷基。在通式(1)~(4)中,作为X、 R^1 和 R^2 所示的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~4的直链或支链状烷基。另外,作为X、 R^1 和 R^2 所示的羟基烷基,例如可以列举羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等取代有1个羟基的碳原子数1~4的直链或支链状烷基。在通式(1)~(4)中,X、 R^1 和 R^2 所示的烷基和羟基烷基彼此可以相同,也可以不同。在通式(1)~(4)中,X优选为氢原子、羟基或羟基烷基。具有通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚聚合物的数均分子量例如优选为500~100万左右,更优选为1000~2万左右。

[0062] 另外,作为对阻隔层3赋予耐腐蚀性的化学法表面处理,可以列举如下的方法:涂布将氧化铝、氧化钛、氧化铈、氧化锡等金属氧化物或硫酸钡的微粒分散在磷酸中而形成的物质,在150℃以上进行烘烤处理,从而在阻隔层3的表面形成耐酸性覆膜。另外,还可以在耐酸性覆膜上进一步形成利用交联剂使阳离子型聚合物交联而成的树脂层。其中,作为阳离子型聚合物,例如可以列举聚乙烯亚胺、由聚乙烯亚胺和具有羧酸的聚合物形成的离子高分子配位化合物、在丙烯酸主骨架上接枝聚合伯胺而成的伯胺接枝丙烯酸树脂、聚烯丙胺或其衍生物、氨基苯酚等。作为这些阳离子型聚合物,可以只使用1种,也可以将2种以上组合使用。另外,作为交联剂,例如可以列举具有选自异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基和噁唑啉基中的至少1种官能团的化合物、硅烷偶联剂等。作为这些交联剂,可以只使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0063] 另外,作为具体设置耐酸性覆膜的方法,例如作为一例,至少对铝合金箔的内层侧的表面,首先利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法、酸活化法等公知的处理方法进行脱脂处理,之后,利用辊涂法、凹版印刷法、浸渍法等公知的涂布方法在脱脂处理面涂布以磷酸铬盐、磷酸钛盐、磷酸钴盐、磷酸锌盐等磷酸金属盐和这些金属盐的混合物为主要成分的处理液(水溶液)、或者以磷酸非金属盐和这些非金属盐的混合物为主要成分的处理液(水溶液)、或者包含这些与丙烯酸系树脂、酚醛系树脂或聚氨酯系树脂等水系合成

树脂的混合物的处理液(水溶液),由此能够形成耐酸性覆膜。例如,在利用磷酸铬盐系处理液进行处理时,形成包括磷酸铬、磷酸铝、氧化铝、氢氧化铝、氟化铝等的耐酸性覆膜;在利用磷酸锌盐系处理液进行处理时,形成包括磷酸锌水合物、磷酸铝、氧化铝、氢氧化铝、氟化铝等的耐酸性覆膜。

[0064] 另外,作为设置耐酸性覆膜的具体方法的另一例,例如至少对铝合金箔的内层侧的表面,首先利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法、酸活化法等公知的处理方法进行脱脂处理,之后,对脱脂处理面实施公知的阳极氧化处理,由此能够形成耐酸性覆膜。

[0065] 另外,作为耐酸性覆膜的又一例,可以列举磷酸盐系、铬酸系的覆膜。作为磷酸盐系,可以列举磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸铬等;作为铬酸系,可以列举铬酸铬等。

[0066] 另外,作为耐酸性覆膜的另一例,通过形成磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物等的耐酸性覆膜,能够表现出如下效果:防止压花成型时铝与基材层之间的脱层;防止由于电解质与水分反应所生成的氟化氢造成铝表面的溶解、腐蚀,特别是防止存在于铝表面的氧化铝发生溶解、腐蚀;并且提高铝表面的粘接性(润湿性);防止热熔接时基材层与铝的脱层;防止压花类型中压制成型时基材层与铝的脱层。在形成耐酸性覆膜的物质中,在铝表面涂布由酚醛树脂、氟化铬(III)化合物、磷酸这三种成分构成的水溶液,干燥烘烤的处理良好。

[0067] 另外,耐酸性覆膜包括具有氧化铈、磷酸或磷酸盐、阴离子型聚合物和使该阴离子型聚合物交联的交联剂的层,上述磷酸或磷酸盐相对于上述氧化铈100质量份,可以配合1~100质量份左右。耐酸性覆膜优选为进一步包括具有阳离子型聚合物和使该阳离子型聚合物交联的交联剂的层的多层结构。

[0068] 进一步优选上述阴离子型聚合物为聚(甲基)丙烯酸或其盐、或者以(甲基)丙烯酸或其盐为主要成分的共聚物。另外,上述交联剂优选为选自具有异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基、噁唑啉基中的任意官能团的化合物和硅烷偶联剂中的至少1种。

[0069] 另外,上述磷酸或磷酸盐优选为缩合磷酸或缩合磷酸盐。

[0070] 化学法表面处理可以只进行1种化学法表面处理,也可以组合进行2种以上的化学法表面处理。而且,这些化学法表面处理可以单独使用1种化合物进行,也可以组合使用2种以上的化合物进行。在化学法表面处理中,优选铬酸盐处理、或者将铬化合物、磷酸化合物和氨基化酚聚合物组合的化学法表面处理等。在铬化合物中,优选铬酸化合物。

[0071] 作为耐酸性覆膜的具体例,可以列举含有磷酸盐、铬酸盐、氟化物和三嗪硫醇中的至少1种的覆膜。另外,也优选含有铈化合物的耐酸性覆膜。作为铈化合物,优选氧化铈。

[0072] 另外,作为耐酸性覆膜的具体例,也可以列举磷酸盐系覆膜、铬酸盐系覆膜、氟化物系覆膜、三嗪硫醇化合物覆膜等。作为耐酸性覆膜,可以为这些中的1种,也可以为多种的组合。并且,作为耐酸性覆膜,也可以是在对铝合金箔的化学法表面处理面进行脱脂处理后,利用由磷酸金属盐和水系合成树脂的混合物构成的处理液、或由磷酸非金属盐和水系合成树脂的混合物构成的处理液形成的膜。

[0073] 其中,耐酸性覆膜的组成分析例如可以使用飞行时间型二次离子质谱法进行。通过利用飞行时间型二次离子质谱法的耐酸性覆膜的组成分析,例如可以检测出来自 Ce^+ 和 Cr^+ 的至少一者的峰。

[0074] 优选在铝合金箔的表面具有包含选自磷、铬和铈中的至少1种元素的耐酸性覆膜。其中,电池用包装材料的铝合金箔的表面的耐酸性覆膜中包含选自磷、铬和铈中的至少1种元素能够利用X射线光电子分光进行确认。具体而言,首先,将电池用包装材料中叠层于铝合金箔的热熔接性树脂层、粘接剂层等以物理的方式剥离。接着,将铝合金箔放入电炉中,以约300℃,利用约30分钟除去存在于铝合金箔的表面的有机成分。之后,利用铝合金箔的表面的X射线光电子分光来确认包含这些元素。

[0075] 对于化学法表面处理中形成于阻隔层3的表面的耐酸性覆膜的量,没有特别限制,例如进行上述的铬酸盐处理时,希望在阻隔层3的每1m²表面,铬化合物的含有比例以铬换算计为0.5~50mg左右、优选1.0~40mg左右,磷化合物的含有比例以磷换算计为0.5~50mg左右、优选1.0~40mg左右,另外氨基化酚聚合物的含有比例为1.0~200mg左右、优选5.0~150mg左右。

[0076] 作为耐酸性覆膜的厚度,没有特别限制,从覆膜的聚集力、与阻隔层3或热熔接树脂层4的密合力的观点考虑,优选列举1nm~10μm左右、更优选1~100nm左右、进一步优选1~50nm左右。其中,耐酸性覆膜的厚度可以通过利用透射电子显微镜的观察、或者利用透射电子显微镜的观察和能量分散型X射线分光法或电子射线能量损失分光法的组合进行测定。

[0077] 化学法表面处理通过如下方式进行:在利用棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、浸渍法等将含有用于形成耐酸性覆膜的化合物的溶液涂布在阻隔层的表面之后,进行加热使得阻隔层的温度达到70~200℃左右。另外,在对阻隔层实施化学法表面处理之前,可以预先利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法等对阻隔层进行脱脂处理。通过如此地进行脱脂处理,能够更有效地进行阻隔层的表面的化学法表面处理。

[0078] [热熔接性树脂层4]

[0079] 在本发明的电池用包装材料中,热熔接性树脂层4相当于最内层,是在组装电池时热熔接性树脂层彼此热熔接而将电池元件密封的层。

[0080] 关于热熔接性树脂层4所使用的树脂成分,只要能够热熔接即可,没有特别限制,例如可以列举聚烯烃、环状聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃。

[0081] 作为上述聚烯烃,具体可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯;乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。在这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯。

[0082] 上述环状聚烯烃为烯烃与环状单体的共聚物,作为上述环状聚烯烃的构成单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、丁二烯、异戊二烯等。另外,作为上述环状聚烯烃的构成单体的环状单体,例如可以列举降冰片烯等环状烯烃,具体可以列举环戊二烯、二环戊二烯、环己二烯、降冰片二烯等环状二烯等。在这些聚烯烃中,优选列举环状烯烃,更优选列举降冰片烯。另外,也可以将苯乙烯作为构成单体。

[0083] 上述羧酸改性聚烯烃是通过利用羧酸将上述聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而改性得到的聚合物。作为改性所使用的羧酸,例如可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等。

[0084] 上述羧酸改性环状聚烯烃是通过将构成环状聚烯烃的单体的一部分替换成 α , β -

不饱和羧酸或其酸酐进行共聚、或者通过使 α, β -不饱和羧酸或其酸酐与环状聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而得到的聚合物。关于被羧酸改性的环状聚烯烃,与上述相同。另外,作为改性所使用的羧酸,与上述聚烯烃的改性所使用的羧酸相同。

[0085] 在这些树脂成分中,优选列举羧酸改性聚烯烃;更优选列举羧酸改性聚丙烯。

[0086] 热熔接性树脂层4可以由1种树脂成分单独形成,还可以由将2种以上的树脂成分组合而成的掺混聚合物形成。另外,热熔接性树脂层4可以只由1层形成,也可以利用相同或不同的树脂成分由2层以上形成。

[0087] 另外,热熔接性树脂层4含有酰胺系润滑剂。作为酰胺系润滑剂的具体例,例如可以列举饱和脂肪酰胺、不饱和脂肪酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪双酰胺、不饱和脂肪双酰胺等。作为饱和脂肪酰胺的具体例,可以列举月桂酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、山萘酰胺、羟基硬脂酰胺等。作为不饱和脂肪酰胺的具体例,可以列举油酰胺、芥酰胺等。作为取代酰胺的具体例,可以列举N-油基棕榈酰胺、N-硬脂基硬脂酰胺、N-硬脂基油酰胺、N-油基硬脂酰胺、N-硬脂基芥酰胺等。另外,作为羟甲基酰胺的具体例,可以列举羟甲基硬脂酰胺等。作为饱和脂肪双酰胺的具体例,可以列举亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双癸酰胺、亚乙基双月桂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双羟基硬脂酰胺、亚乙基双山萘酰胺、六亚甲基双硬脂酰胺、六亚甲基双山萘酰胺、六亚甲基羟基硬脂酰胺、N,N'-二硬脂基己二酰胺、N,N'-二硬脂基癸二酰胺等。作为不饱和脂肪双酰胺的具体例,可以列举亚乙基双油酰胺、亚乙基双芥酰胺、六亚甲基双油酰胺、N,N'-二油基己二酰胺、N,N'-二油基癸二酰胺等。作为脂肪酸酯酰胺的具体例,可以列举硬脂酰胺乙基硬脂酸酯等。另外,作为芳香族系双酰胺的具体例,可以列举亚间苯二甲基双硬脂酰胺、亚间苯二甲基双羟基硬脂酰胺、N,N'-二硬脂基间苯二甲酰胺等。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0088] 作为热熔接性树脂层4中的酰胺系润滑剂的含量,没有特别限制,由于在热熔接性树脂层4中与酰胺系润滑剂一起包含后述的选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种,从位于热熔接性树脂层4的表面的酰胺系润滑剂的量达到适于成型性和连续生产性的量(即吸收光谱强度比X达到上述的范围)的观点考虑,优选列举500~2000ppm左右、更优选700~1800ppm左右。

[0089] 在本发明中,热熔接性树脂层4包含酰胺系润滑剂、以及选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种,由此,能够适当地将位于热熔接性树脂层4的表面的酰胺系润滑剂的量设定为适于成型性和连续生产性的后述的吸收光谱强度比X。该机理的详细情况尚不明确,但可以认为利用抗氧化剂、光稳定剂、成核剂等所含的羟基、羰基、羧基等产生氢键的官能团或其他引发分子间相互作用的物质与酰胺系润滑剂的酰胺基的相互作用,能够有效地抑制酰胺系润滑剂向热熔接性树脂层4的表面大量渗出。

[0090] 在热熔接性树脂层4中,作为选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种的含量,没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂一起包含于热熔接性树脂层4中,从达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X的观点考虑,优选列举100~2000ppm左右、更优选300~1500ppm左右。其中,在热熔接性树脂层4中包含抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的2种以上时,优选其合计量处于上述范围内。

[0091] 作为抗氧化剂,没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂一起包含于热熔接性树脂层4中,从适当提高电池用包装材料的成型性和连续生产性的观点考虑,优选列举酚系抗氧化

剂、磷系抗氧化剂和硫醚系抗氧化剂等。抗氧化剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0092] 作为酚系抗氧化剂,例如可以列举:2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、苯乙烯化苯酚、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2-甲基-4,6-双(辛硫甲基)苯酚、2,2'-异亚丁基双(4,6-二甲基苯酚)、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、2,2'-草酰胺-双[乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2-乙基己基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙酸与C13-15烷基的酯、2,5-二叔戊基对苯二酚、受阻酚的聚合物(Adeka Palmarole公司制造,商品名A0.0H998)、2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)对甲酚]、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基苯并[d,f][1,3,2]-二氧磷杂七环(dioxaphosphepin)、六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、双[单乙基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)磷酸钙盐]、5,7-双(1,1-二甲基乙基)-3-羟基-2(3H)-苯并咪唑酮与邻二甲苯的反应产物、2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚、DL- α -生育酚(维生素E)、2,6-双(α -甲基苄基)-4-甲基苯酚、双[3,3-双-(4'-羟基-3'-叔丁基-苯基)丁酸]乙二醇酯、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、二硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)磷酸酯、十三烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸酯、硫代二亚乙基双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2-辛硫基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)均三嗪、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、4,4'-亚丁基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基乙基]异氰脲酸酯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯酚、3,9-双[2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三乙二醇双[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、硬脂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺、棕榈基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺、肉豆蔻基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺、月桂基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺等3-(3,5-二烷基-4-羟基苯基)丙酸衍生物等。

[0093] 作为磷系抗氧化剂,例如可以列举:亚磷酸三苯酯、亚磷酸二异辛酯、三亚磷酸庚

酯 (heptakis triphosphite)、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸二苯基异辛酯、亚磷酸二异辛基苯酯、亚磷酸二苯基十三烷酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸二苯酯、三(二丙二醇)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸氢二油基酯 (dioleoyl hydrogen phosphite)、三硫代亚磷酸三月桂酯、亚磷酸双(十三烷基)酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸二苯基癸酯、二壬基苯基双(壬基苯基)亚磷酸酯、聚(二丙二醇)苯基亚磷酸酯、四苯基二丙基乙二醇二亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)亚磷酸酯、三(2-叔丁基-4-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯硫基)-5-甲基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸十三烷基酯、亚磷酸辛基二苯酯、亚磷酸二癸基单苯酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇与硬脂酸钙盐的混合物、烷基(C10)双酚A亚磷酸酯、二(十三烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基)季戊四醇二亚磷酸酯、四苯基-四(十三烷基)季戊四醇四亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯、四(十三烷基)异亚丙基二苯酚二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-正亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯基)二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)亚联苯基二亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、(1-甲基-1-丙基-3-亚基)三(2-1,1-二甲基乙基)-5-甲基-4,1-亚苯基)六-十三烷基亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-叔丁基苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)十八烷基亚磷酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟代亚磷酸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基二-十三烷基)亚磷酸酯、三(2-(2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二氧磷杂七环-6-基)氧基)乙基)胺、3,9-双(4-壬基苯氧基)-2,4,8,10-四氧-3,9-二磷杂螺环[5,5]十一烷、2,4,6-三叔丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亚磷酸酯、聚4,4'-异亚丙基二苯酚C12-15醇亚磷酸酯、2-乙基-2-丁基丙二醇与2,4,6-三叔丁基苯酚的亚磷酸酯等。

[0094] 作为硫醚系抗氧化剂,例如可以列举:四[亚甲基-3-(月桂基硫代)丙酸酯]甲烷、双(甲基-4-[3-正烷基(C12/C14)硫代丙酰氧基]5-叔丁基苯基)硫醚、3,3'-硫代二丙酸二-十三烷基酯、3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸月桂基/硬脂酯、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、2,2'-硫代双(6-叔丁基对甲酚)、二硬脂基二硫醚。

[0095] 热熔接性树脂层4含有抗氧化剂时,其含量没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂一起包含在热熔接性树脂层4中,从达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X的观点考虑,优选列举100~2000ppm左右、更优选300~1500ppm左右。

[0096] 作为光稳定剂,例如可以列举紫外线吸收剂、受阻胺化合物等。

[0097] 作为紫外线吸收剂,例如可以列举:2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等2-羟基二苯甲酮类;2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑、

2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑基苯酚)、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯并三唑的聚乙二醇酯、2-(2-羟基-3-(2-丙烯酰氧基乙基)-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-5-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔戊基-5-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-4-(2-甲基丙烯酰氧基甲基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基)苯并三唑等2-(2-羟基苯基)苯并三唑类;2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-(3-C₁₂~13混合烷氧基-2-羟基丙氧基)苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基-3-烯丙基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪等2-(2-羟基苯基)-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪类;水杨酸苯酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、辛基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十二烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十四烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十六烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯、山箭基(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯等苯甲酸酯类;2-乙基-2'-乙氧基草酰替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草酰替苯胺等取代草酰替苯胺类;乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类;各种金属盐或金属螯合物、特别是镍、铬的盐或螯合物类等。

[0098] 作为受阻胺化合物,例如可以列举:2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)·二(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)·二(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、双(1,2,2,4,4-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-吗啉代均三嗪缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-叔辛基氨基均三嗪缩聚物、1,5,8,12-四(2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)均三嗪-6-基)-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,5,8,12-四(2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)均三嗪-6-基)-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,6,11-三(2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)均三嗪-6-基)氨基十一烷、1,6,11-三(2,4-双(N-丁基-N-(1,2,

2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)均三嗪-6-基)氨基十一烷、双{4-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基)哌啶基}癸二酸酯、双{4-(2,2,6,6-四甲基-1-十一烷氧基)哌啶基}碳酸酯等。这些之中,优选与哌啶的1位的位置连结的基团为N-氧基烷基或N-甲基的化合物。

[0099] 热熔接性树脂层4含有光稳定剂时,其含量没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂和抗氧化剂一起包含在热熔接性树脂层4中,从达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X的观点考虑,优选列举100~2000ppm左右、更优选300~1500ppm左右。

[0100] 作为成核剂,例如可以列举:苯甲酸钠、4-叔丁基苯甲酸铝盐、己二酸钠和双环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸二钠等的羧酸金属盐;双(4-叔丁基苯基)磷酸酯钠、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠和2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯锂等磷酸酯金属盐;二亚苄基山梨糖醇、双(甲基亚苄基)山梨糖醇、双(对乙基亚苄基)山梨糖醇和双(二甲基亚苄基)山梨糖醇等多元醇衍生物;N,N',N''-三[2-甲基环己基]-1,2,3-丙烷三甲酰胺(RIKACLEAR PC1)、N,N',N''-三环己基-1,3,5-苯三甲酰胺、N,N'-二环己基-萘二甲酰胺、1,3,5-三(二甲基异丙酰氨基)苯等的酰胺化合物等。

[0101] 热熔接性树脂层4含有成核剂时,其含量没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂和抗氧化剂一起包含在热熔接性树脂层4中,从达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X的观点考虑,优选列举100~2000ppm左右、更优选300~1500ppm左右。

[0102] 另外,从适当提高电池用包装材料的成型性和连续生产性的观点考虑,热熔接性树脂层4还可以含有增塑剂、阻燃剂等中的至少1种其他的添加剂。其他的添加剂可以分别单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。其机理的详细情况尚不明确,但可以认为利用增塑剂、阻燃剂等所含的羟基、羰基、羧基等产生氢键的官能团、或者其他引发分子间相互作用的物质与酰胺系润滑剂的酰胺基的相互作用,有效地抑制了酰胺系润滑剂向热熔接性树脂层4的表面大量渗出。

[0103] 作为增塑剂,例如可以列举聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、天然橡胶等所添加的能够在市场上获得的公知的增塑剂或橡胶用软化剂。具体而言,例如可以列举:苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二壬酯、苯二甲酸二异癸酯、苯二甲酸二环己酯等苯二甲酸酯或苯二甲酸混基酯系增塑剂;琥珀酸二异癸酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯等脂肪族二元酸酯系增塑剂;二乙二醇二苯甲酸酯、二季戊四醇六酯等的二醇酯系增塑剂;油酸丁酯、乙酰蓖麻酸甲酯等脂肪酸酯系增塑剂;磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯等磷酸酯系增塑剂;环氧化大豆油、环氧硬脂酸丁酯、环氧硬脂酸辛酯等环氧系增塑剂以及石蜡、氯化石蜡、聚己二酸丙二醇酯等增塑剂或者链烷系、环烷系、芳香族系的矿物油等的橡胶用软化剂。

[0104] 热熔接性树脂层4含有增塑剂时,其含量没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂和抗氧化剂一起包含在热熔接性树脂层4中,从达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X的观点考虑,优选列举100~2000ppm左右、更优选300~1500ppm左右。

[0105] 作为阻燃剂,例如可以列举:磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三-二甲苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、甲苯基-2,6-二甲苯基磷酸酯和间苯二酚双(二苯基磷酸酯)等的芳香族磷酸酯;苯基磷酸二乙烯酯、苯基磷酸二烯丙酯和苯基磷酸(1-丁烯基)酯等磷酸酯;二苯基次磷酸苯酯、二苯基次磷酸甲酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物等次磷酸酯;双(2-烯丙基苯氧基)磷腈、二甲苯基磷腈等磷腈化合物;磷酸三聚氰胺、焦

磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸铵、含磷乙烯基苄基化合物和红磷等磷系阻燃剂；氢氧化镁、氢氧化铝等金属氢氧化物；溴化双酚A型环氧树脂、溴化酚醛清漆型环氧树脂、六溴苯、五溴甲苯、亚乙基双(五溴苯基)、亚乙基双四溴苯二甲酰亚胺、1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)环己烷、四溴环辛烷、六溴环十二烷、双(三溴苯氧基)乙烷、溴化聚苯醚、溴化聚苯乙烯和2,4,6-三(三溴苯氧基)-1,3,5-三嗪、三溴苯基马来酰亚胺、丙烯酸三溴苯酯、甲基丙烯酸三溴苯酯、四溴双酚A型二甲基丙烯酸酯、丙烯酸五溴苄酯和溴化苯乙烯等溴系阻燃剂等。

[0106] 热熔接性树脂层4含有阻燃剂时,其含量没有特别限制,由于与酰胺系润滑剂和抗氧化剂一起包含在热熔接性树脂层4中,从达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X的观点考虑,优选列举100~2000ppm左右、更优选300~1500ppm左右。

[0107] 在本发明的电池用包装材料中,根据使向热熔接性树脂层4的表面照射红外线时的反射光发生分光而得到的吸收光谱,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的C=O伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自上述热熔接性树脂层所含的 $-\text{CH}_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05~0.80的范围内。进一步具体而言,在利用傅立叶变换红外分光分析法的衰减全反射法由最表面侧获取红外吸收光谱时,测定来自酰胺系润滑剂的酰胺基的C=O伸缩振动的波数 1650cm^{-1} 的吸收峰强度A和来自上述热熔接性树脂层所含的 $-\text{CH}_2-$ 变角振动的波数 1460cm^{-1} 的吸收峰强度B而算出的上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05~0.80的范围内。通过具有这样的特定范围的吸收光谱强度比X,本发明的电池用包装材料具有高的成型性,并且电池的连续生产性优异。在本发明中,该吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05~0.80的范围即可,作为更优选的吸收光谱强度比 $X=A/B$,可以列举0.10~0.70左右、0.10~0.60左右、0.20~0.70左右、0.20~0.60左右。

[0108] 其中,本发明中的该吸收光谱强度比X是如下所述得到的值:将电池用包装材料裁切成 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的四边形,制作样品,使用Thermo Fisher Scientific公司生产的Nicolet iS10FT-IR的ATR模式,在温度 25°C 、相对湿度50%的环境下,对该样品的热熔接性树脂层的表面实施利用红外分光法的红外吸收光谱测定而算出。

[0109] 如上所述,在现有的电池用包装材料中,也进行在热熔接性树脂层中配合酰胺系润滑剂、或者在热熔接性树脂层上涂布酰胺系润滑剂。但是,尽管将涂布于热熔接性树脂层上的酰胺系润滑剂或热熔接性树脂层中所配合的酰胺系润滑剂设定为规定量,在电池用包装材料的成型时,仍然存在酰胺系润滑剂附着于模具而导致连续生产性下降的情况、或者电池用包装材料产生裂纹或针孔的情况。并且,这是由于在热熔接性树脂层中配合酰胺系润滑剂的情况、和在热熔接性树脂层上涂布酰胺系润滑剂的情况的任一情况下,根据从制造电池用包装材料至供于成型的保管环境、输送环境等的从电池用包装材料的制造至供于成型期间的环境、特别是温度变化,位于热熔接性树脂层的表面的酰胺系润滑剂的量发生大幅变化的缘故。因此,尽管在制造电池用包装材料时使用了等量的酰胺系润滑剂,根据保管环境等,成型时位于表面的酰胺系润滑剂的量也会发生大幅变化,存在酰胺系润滑剂附着于模具而导致连续生产性下降的情况、或者电池用包装材料产生裂纹或针孔的情况。另外,如果对从制造电池用包装材料至供于成型的保管环境、运输环境等的从电池用包装材料的制造至供于成型期间的环境、特别是温度变化进行适当管理,则能够抑制电池用包装

材料的制造时与成型时之间的酰胺系润滑剂的量的变化,但实际上有时无法适当地管理保管环境或运输环境,还有时在供于电池制造的成型后才出现成型性或连续生产性的问题。

[0110] 与之相对,在本发明的电池用包装材料中,通过与酰胺系润滑剂一起含有选自抗氧化剂、光稳定剂和成核剂中的至少1种,位于热熔接性树脂层4的表面的酰胺系润滑剂的量达到适于成型性和连续生产性的吸收光谱强度比X,因此,适于电池的制造。

[0111] 另外,作为热熔接性树脂层4的厚度,只要能够发挥作为热熔接性树脂层的功能即可,没有特别限制,优选列举约60 μm 以下、更优选15~40 μm 左右。

[0112] [粘接层5]

[0113] 在本发明的电池用包装材料中,粘接层5是为了使阻隔层3与热熔接性树脂层4牢固地粘接而根据需要设置于它们之间的层。

[0114] 粘接层5由能够将阻隔层3与热熔接性树脂层4粘接的树脂形成。作为用于形成粘接层5的树脂,可以使用其粘接机理、粘接剂成分的种类等与粘接剂层2中例示的粘接剂同样的物质。另外,作为用于形成粘接层5的树脂,也可以使用上述的热熔接性树脂层4中例示的聚烯烃、环状聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃等聚烯烃系树脂。从阻隔层3与热熔接性树脂层4的密合性优异的观点考虑,作为聚烯烃,优选羧酸改性聚烯烃,特别优选羧酸改性聚丙烯。

[0115] 进一步,从使电池用包装材料的厚度变薄、并且制成成型后的形状稳定性优异的电池用包装材料的观点考虑,粘接层5也可以为含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物。作为酸改性聚烯烃,优选例示与热熔接性树脂层4中例示的羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃同样的化合物。

[0116] 另外,作为固化剂,只要能够使酸改性聚烯烃固化即可,没有特别限定。作为固化剂,例如可以列举环氧系固化剂、多官能异氰酸酯系固化剂、碳化二亚胺系固化剂、噁唑啉系固化剂等。

[0117] 环氧系固化剂只要是至少具有1个环氧基的化合物即可,没有特别限定。作为环氧系固化剂,例如可以列举双酚A二缩水甘油醚、改性双酚A二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚等环氧树脂。

[0118] 多官能异氰酸酯系固化剂只要是具有2个以上异氰酸酯基的化合物即可,没有特别限定。作为多官能异氰酸酯系固化剂的具体例,可以列举异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、将它们聚合物化或脲酸酯(nurate)化而成的产物、它们的混合物或与其他聚合物的共聚物等。

[0119] 碳化二亚胺系固化剂只要是至少具有1个碳化二亚胺基($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$)的化合物即可,没有特别限定。作为碳化二亚胺系固化剂,优选至少具有2个以上碳化二亚胺基的多碳化二亚胺化合物。

[0120] 噁唑啉系固化剂只要是具有噁唑啉骨架的化合物即可,没有特别限定。作为噁唑啉系固化剂,具体可以列举日本触媒株式会社生产的Epocros系列等。

[0121] 从利用粘接层5来提高阻隔层3与热熔接性树脂层4的密合性等观点考虑,固化剂也可以由2种以上化合物构成。

[0122] 形成粘接层5的树脂组合合物中的固化剂的含量优选处于0.1~50质量%左右的范围内,更优选处于0.1~30质量%左右的范围内,进一步优选处于0.1~10质量%左右的范

围内。

[0123] 关于粘接层5的厚度,只要能够发挥作为粘接层的功能即可,没有特别限制,在使用粘接剂层2中例示的粘接剂时,优选列举2~10 μm 左右、更优选2~5 μm 左右。另外,在使用热熔接性树脂层4中例示的树脂时,优选列举2~50 μm 左右、更优选10~40 μm 左右。另外在为酸改性聚烯烃与固化剂的固化物时,优选列举约30 μm 以下、更优选0.1~20 μm 左右、进一步优选0.5~5 μm 左右。其中,在粘接层5为含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物时,通过涂布该树脂组合物并利用加热等使其固化,能够形成粘接层5。

[0124] [表面覆盖层6]

[0125] 在本发明的电池用包装材料中,为了提高设计性、耐电解液性、耐擦伤性、成型性等目的,可以根据需要在基材层1上(基材层1的与阻隔层3相反的一侧)根据需要设置表面覆盖层6。表面覆盖层6是在组装电池时位于最外层的层。

[0126] 表面覆盖层6例如可以由聚偏氯乙烯、聚酯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂等形成。这些之中,优选表面覆盖层6由双液固化型树脂形成。作为形成表面覆盖层6的双液固化型树脂,例如可以列举双液固化型聚氨酯树脂、双液固化型聚酯树脂、双液固化型环氧树脂等。另外,也可以在表面覆盖层6中配合添加剂。

[0127] 作为添加剂,例如可以列举粒径为0.5nm~5 μm 的微粒。对于添加剂的材质没有特别限制,例如可以列举金属、金属氧化物、无机物、有机物等。另外,对于添加剂的形状也没有特别限制,例如可以列举球状、纤维状、板状、无定形、空心球(balloon)状等。作为添加剂,具体可以列举滑石、二氧化硅、石墨、高岭土、蒙脱土、蒙脱石、合成云母、水滑石、硅胶、沸石、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锌、氧化镁、氧化铝、氧化钨、氧化铈、氧化钛、氧化铈、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙、硅酸钙、碳酸锂、苯甲酸钙、草酸钙、硬脂酸镁、氧化铝、炭黑、碳纳米管类、高熔点尼龙、交联丙烯酸、交联苯乙烯、交联聚乙烯、苯并胍胺、金、铝、铜、镍等。这些添加剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。在这些添加剂中,从分散稳定性和成本等观点考虑,优选列举二氧化硅、硫酸钡、氧化钛。另外,对于添加剂,可以预先对表面实施绝缘处理、高分散性处理等各种表面处理。

[0128] 作为形成表面覆盖层6的方法,没有特别限制,例如可以列举将形成表面覆盖层6的双液固化型树脂涂布于基材层1的一个表面上的方法。在配合添加剂时,可以在双液固化型树脂中添加添加剂并混合后进行涂布。

[0129] 作为表面覆盖层6的厚度,只要能够发挥作为表面覆盖层6的上述功能即可,没有特别限制,例如可以列举0.5~10 μm 左右、优选1~5 μm 左右。

[0130] 3. 电池用包装材料的制造方法

[0131] 关于本发明的电池用包装材料的制造方法,只要能够得到将规定组成的各层叠层而成的叠层体即可,没有特别限制。作为本发明的电池用包装材料的制造方法的一例,如下所述。首先,形成基材层1、粘接剂层2、阻隔层3依次叠层而成的叠层体(以下有时也记作“叠层体A”)。具体而言,叠层体A的形成可以利用如下的干式层压法进行:利用凹版涂布法、辊涂法等涂布方法在基材层1上或根据需要对表面实施了化学法表面处理的阻隔层3上涂布用于形成粘接剂层2的粘接剂,干燥后,将该阻隔层3或基材层1叠层,使粘接剂层2固化。

[0132] 接着,将粘接层5和热熔接性树脂层4依次叠层在叠层体A的阻隔层3上。例如可以列举如下等方法:(1)通过将粘接层5和热熔接性树脂层4在叠层体A的阻隔层3上共挤出而

进行叠层的方法(共挤出层压法);(2)另外形成粘接层5和热熔接性树脂层4叠层而成的叠层体,利用热层压法将其叠层在叠层体A的阻隔层3上的方法;(3)在叠层体A的阻隔层3上,利用挤出法或溶液涂布用于形成粘接层5的粘接剂,在高温下干燥并进行烘烤的方法等使其叠层,利用热层压法将预先制成片状的热熔接性树脂层4叠层在该粘接层5上的方法;(4)在叠层体A的阻隔层3与预先制成片状的热熔接性树脂层4之间,一边流入熔融的粘接层5,一边利用粘接层5使叠层体A与热熔接性树脂层4贴合的方法(夹层层压法)。

[0133] 在设置表面覆盖层时,在基材层1的与阻隔层3相反的一侧表面叠层表面覆盖层。表面覆盖层例如通过将形成表面覆盖层的上述树脂涂布在基材层1的表面而形成。其中,在基材层1的表面叠层阻隔层3的工序和在基材层1的表面叠层表面覆盖层的工序的顺序没有特别限制。例如,可以在基材层1的表面形成表面覆盖层后,在基材层1的与表面覆盖层相反的一侧表面形成阻隔层3。

[0134] 如上所述操作,形成由根据需要设置的表面覆盖层6/基材层1/根据需要设置的粘接剂层2/根据需要表面实施了化学法表面处理的阻隔层3/粘接层5/热熔接性树脂层4构成的叠层体,但为了使粘接剂层2或粘接层5的粘接性变得牢固,可以进一步供于热辊接触式、热风式、近红外线或远红外线式等的加热处理。作为这样的加热处理的条件,例如可以列举以150℃~250℃加热1分钟~5分钟。

[0135] 在本发明的电池用包装材料中,为了提高制膜性、叠层化加工、最终制品2次加工(制袋化、压花成型)适应性等或使其稳定化,构成叠层体的各层可以根据需要实施电晕处理、喷砂处理、氧化处理、臭氧处理等表面活化处理。

[0136] 在本发明的电池用包装材料的制造方法中,在准备如此叠层而成的电池用包装材料后,进行通过利用红外吸收光谱测定的上述强度比 $X=A/B$ 的测定方法和计算方法来确认吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05~0.80的范围(进一步具体而言,利用傅立叶变换红外线分光分析法的衰减全反射法由热熔接性树脂层的最表面侧获取红外吸收光谱时,根据上述的吸收光谱强度比 $X=A/B$ 的测定方法和计算方法,吸收光谱强度比 $X=A/B$ 处于0.05~0.80的范围)内的工序,由此,能够制造具有高的成型性、并且电池的连续生产性优异的本发明的电池用包装材料。

[0137] 4. 电池用包装材料的用途

[0138] 本发明的电池用包装材料在用于密封并收纳正极、负极、电解质等电池元件的包装体中使用。即,能够将至少具有正极、负极和电解质的电池元件收纳在由本发明的电池用包装材料形成的包装体中而形成电池。

[0139] 具体而言,利用本发明的电池用包装材料,将至少具有正极、负极和电解质的电池元件以与上述正极和负极分别连接的金属端子向外侧突出的状态、以在电池元件的外周边缘能够形成凸缘部(热熔接性树脂层彼此接触的区域)的方式覆盖,将上述凸缘部的热熔接性树脂层彼此热封而使其密封,由此能够提供使用了电池用包装材料的电池。其中,将电池元件收纳在由本发明的电池用包装材料形成的包装体中时,以本发明的电池用包装材料的热熔接性树脂部分为内侧(与电池元件接触的面)的方式形成包装体。

[0140] 本发明的电池用包装材料在一次电池、二次电池中均可使用,优选为二次电池。关于适用本发明的电池用包装材料的二次电池的种类,没有特别限制,例如可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、铅蓄电池、镍-氢蓄电池、镍-镉蓄电池、镍-铁蓄电池、镍-锌蓄电

池、氧化银-锌蓄电池、金属空气电池、多价阳离子电池、电容器 (condenser)、电容器 (capacitor) 等。在这些二次电池中,作为本发明的电池用包装材料的优选的适用对象,可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

[0141] 实施例

[0142] 以下,例示实施例和比较例对本发明进行详细说明。但本发明并不限于实施例。

[0143] 实施例1-10和比较例1-9

[0144] <电池用包装材料的制造>

[0145] 利用干式层压法,分别在由表1所记载的树脂形成的基材层(对于单层,厚度为25 μ m)上叠层由两面实施了化学法表面处理的铝箔(JIS H 4000:2014A8021P-0、厚度40 μ m)构成的阻隔层。具体而言,在铝箔的一个表面涂布双液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物),在阻隔层上形成粘接剂层(厚度3 μ m)。接着,将阻隔层上的粘接剂层与基材层叠层后,实施熟化处理,由此制作基材层/粘接剂层/阻隔层的叠层体。其中,作为阻隔层使用的铝箔的化学法表面处理通过如下操作进行:利用辊涂法,在铝箔的两面以铝的涂布量达到10mg/m²(干燥质量)的方式涂布由酚醛树脂、氟化铬化合物和磷酸构成的处理液,并进行烘烤。

[0146] 其中,在表1中,Ny是指尼龙,PET是指聚对苯二甲酸乙二醇酯,PBT是指聚对苯二甲酸丁二醇酯,AL是指铝合金,SUS是指不锈钢,PPa是指马来酸酐改性聚丙烯,PP是指无规聚丙烯,PE是指高密度聚乙烯。另外,作为基材层使用的PET/Ny为PET膜(12 μ m)与Ny膜(15 μ m)的叠层体(利用3 μ m双液型聚氨酯粘接剂粘接PET膜和Ny膜),PET位于最外层侧。

[0147] 接着,在叠层体的阻隔层上,将由表1所记载的树脂形成的粘接层(厚度23 μ m、配置于阻隔层侧)和由配合有下述添加剂A~C以及润滑剂(使芥酰胺为1400ppm)的表1所记载的树脂形成的热熔接性树脂层(厚度23 μ m、最内层)共挤出,从而在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层。接着,对所得到的叠层体进行熟化,最后进行加热,从而得到基材层、粘接剂层、阻隔层、粘接层、热熔接性树脂层依次叠层而成的电池用包装材料。

[0148] 抗氧化剂、光稳定剂和成核剂的详细情况如下。

[0149] 添加剂A:酚系抗氧化剂(ADEKA公司生产的ADEKA STAB AO-20)

[0150] 添加剂B:受阻胺系光稳定剂(ADEKA公司生产的ADEKA STAB LA-57)

[0151] 添加剂C:成核剂(ADEKA公司生产的ADEKA STAB NA-11)

[0152] (利用红外分光法测定红外吸收光谱)

[0153] 将上述得到的各电池用包装材料裁切成100mm \times 100mm的四边形,制作样品。使用Thermo Fisher Scientific公司生产的Nicolet iS10FT-IR的ATR模式,在温度25 $^{\circ}$ C、相对湿度50%的环境下对该样品的密封层的表面实施红外吸收光谱测定。根据所得到的吸收光谱,测定来自酰胺基的C=O伸缩振动的波数1650cm⁻¹的吸收峰强度A和来自-CH₂-变角振动的波数1460cm⁻¹的吸收峰强度B,算出上述吸收峰强度A相对于上述吸收峰强度B的吸收光谱强度比X=A/B。将结果示于表1。

[0154] (红外吸收光谱的测定条件)

[0155] 方法:macro-ATR法

[0156] 检测器:TGS

[0157] 波数分辨率:4cm⁻¹

[0158] 累计次数:32次

[0159] 棱镜:锗

[0160] 基线:波数 1900cm^{-1} 至 2000cm^{-1} 的范围内的强度的平均值

[0161] 吸收峰强度A:由波数 1635cm^{-1} 至 1665cm^{-1} 的范围内的吸收峰强度的最大值减去基线的值而得到的值

[0162] 吸收峰强度B:由波数 1435cm^{-1} 至 1475cm^{-1} 的范围内的吸收峰强度的最大值减去基线的值而得到的值

[0163] (成型性评价)

[0164] 将上述得到的各电池用包装材裁切成 $80\text{mm}\times 120\text{mm}$ 的四边形,制作样品。对于该样品,使用具有 $30\times 50\text{mm}$ 口径的成型模具(阴模,表面的JIS B 0659-1:2002附属文件1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(R_z 的公称值)为 $3.2\mu\text{m}$)和与其对应的成型模具(阳模,表面的JIS B 0659-1:2002附属文件1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(R_z 的公称值)为 $1.6\mu\text{m}$),从 0.5mm 的成型深度开始以 0.5mm 的单位改变成型深度,以按压压力 0.4MPa 分别对10个样品进行冷轧成型。对于冷轧成型后的样品,将全部10个样品均不产生折皱且铝箔不产生针孔、裂纹的最深的成型深度作为该样品的极限成型深度。根据该极限成型深度,按照以下基准评价电池用包装材料的成型性。将结果示于表1。

[0165] 5:极限成型深度在 6.0mm 以上

[0166] 4:极限成型深度在 5.5mm 以上且小于 6.0mm

[0167] 3:极限成型深度在 5.0mm 以上且小于 5.5mm

[0168] 2:极限成型深度在 4.5mm 以上且小于 5.0mm

[0169] 1:极限成型深度在 4.0mm 以上且小于 4.5mm

[0170] 0:极限成型深度小于 3.5mm

[0171] (电池的连续生产性的评价)

[0172] 通过目测来观察进行上述的成型性评价后的模具的角部,将润滑剂转印到模具上并发生了白化的情况评价为连续成型性不良(评价C),将未发生白化的情况评价为连续成型性非常高(评价A),将润滑剂转印到模具上但稍微发生了白化的情况评价为连续生产性高(评价B)。将结果示于表1。

[0173] [表1]

	基材层	金属层	粘接层	热熔接性树脂层	添加剂		强度比X	成型性	连续生产性
					种类	添加量 (ppm)			
实施例 1	Ny	AL	PPa	PP	A	100	0.79	5	B
实施例 2	Ny	AL	PPa	PP	B	100	0.80	5	B
实施例 3	Ny	AL	PPa	PP	C	100	0.76	5	B
实施例 4	PET/Ny	AL	PPa	PP	A	300	0.66	5	A
实施例 5	PBT	AL	PPa	PP	A	600	0.49	5	A
实施例 6	Ny	AL	PPa	PE	A	1000	0.34	4	A
实施例 7	PET	SUS	PPa	PP	A	1500	0.17	4	A
实施例 8	Ny	AL	PPa	PP	A	2000	0.05	3	A
实施例 9	Ny	AL	PPa	PP	B	2000	0.06	3	A
实施例 10	Ny	AL	PPa	PP	C	2000	0.05	3	A
比较例 1	Ny	AL	PPa	PP	A	20	0.99	5	C
比较例 2	Ny	AL	PPa	PP	B	20	1.01	5	C
比较例 3	Ny	AL	PPa	PP	C	20	0.98	5	C
比较例 4	PET/Ny	AL	PPa	PP	A	50	0.88	5	C
比较例 5	Ny	AL	PPa	PP	A	2500	0.03	2	A
比较例 6	Ny	AL	PPa	PP	B	2500	0.03	2	A
比较例 7	Ny	AL	PPa	PP	C	2500	0.03	2	A
比较例 8	PET/Ny	AL	PPa	PP	A	2500	0.03	2	A
比较例 9	Ny	AL	PPa	PP	A	3000	0.02	0	A

[0174]

[0175] 符号说明

[0176] 1:基材层;2:粘接剂层;3:阻隔层;4:热熔接性树脂层;5:粘接层;6:表面覆盖层。

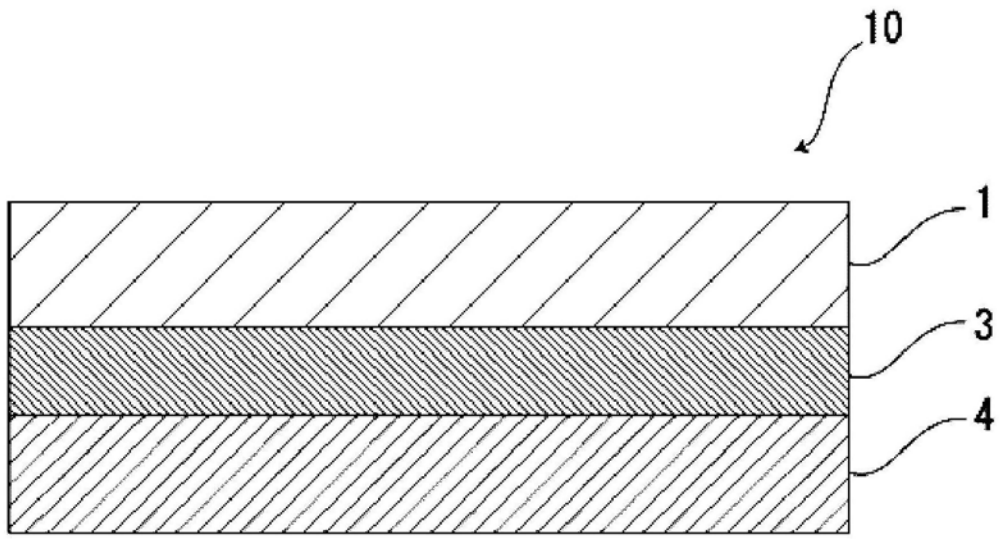


图1

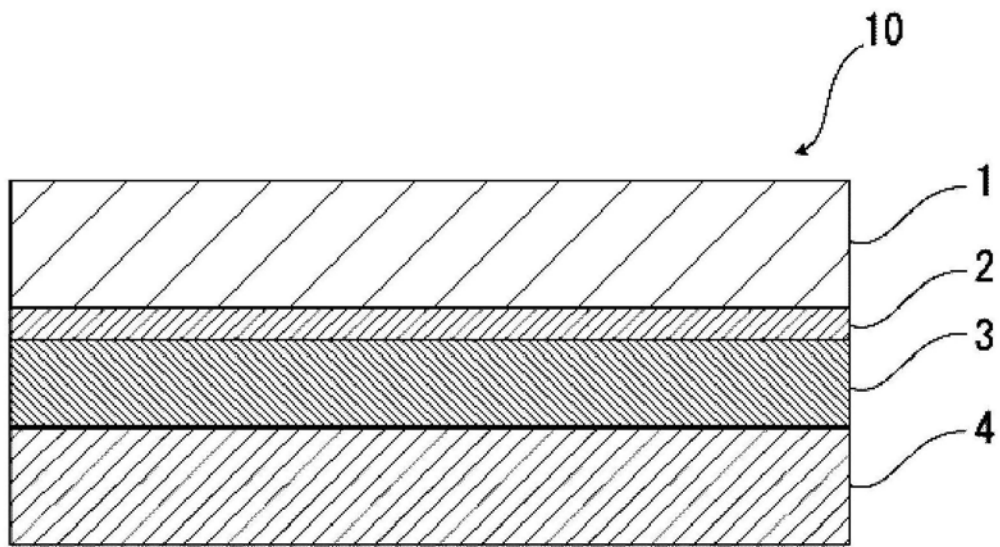


图2

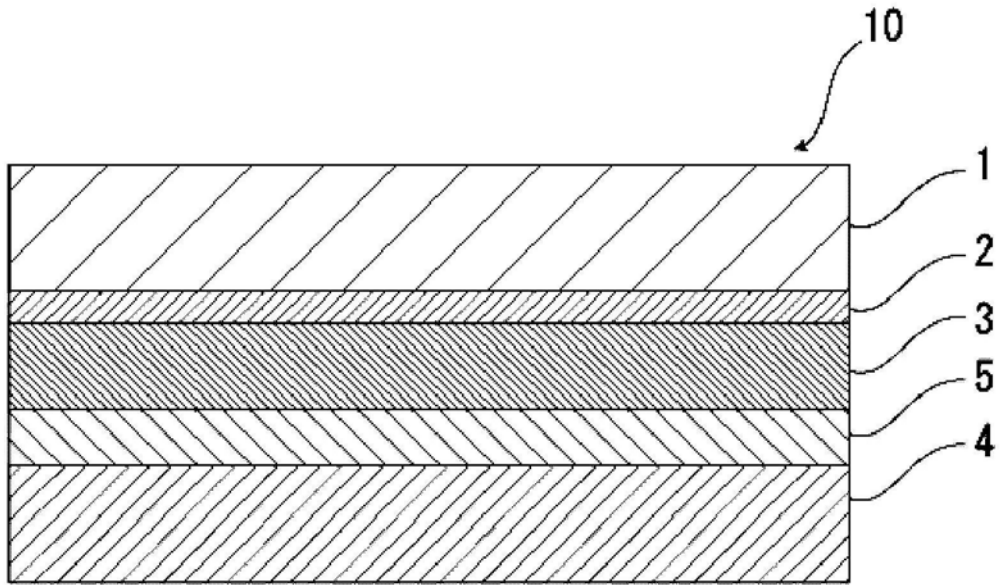


图3

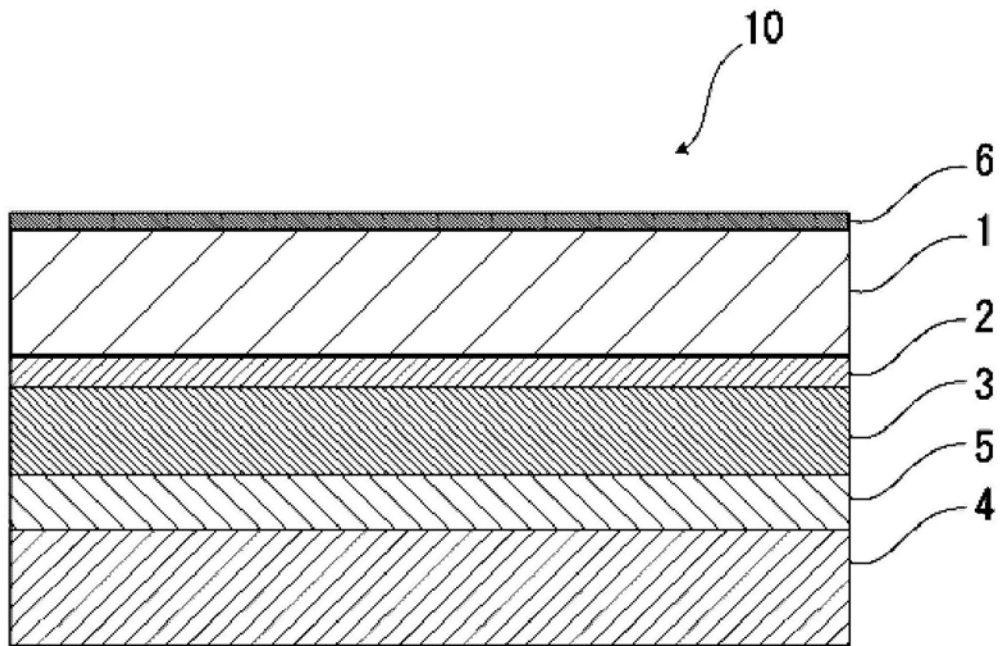


图4